

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EP04/11583



REC'D 19 NOV 2004
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 10 2004 026 336.1
Anmeldetag: 26. Mai 2004
Anmelder/Inhaber: Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt/DE
Bezeichnung: Farbige Lasermarkierung
IPC: B 41 M, B 29 C, C 09 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 12. August 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Wehner

Wehner

**Merck Patent Gesellschaft
mit beschränkter Haftung**

64271 Darmstadt

Farbige Lasermarkierung

Farbige Lasermarkierung

Gegenstand der Erfindung ist die farbige Lasermarkierung und Laserbeschriftung von Kunststoffen, die auf einer Verschweißung eines polymerhaltigen Beschriftungsmediums mit der Kunststoffoberfläche beruht.

5

Mit Hilfe von Laserstrahlen verschiedener Wellenlänge ist es möglich, Materialien und Produktionsgüter permanent zu markieren und zu beschriften.

10

Die Markierung und Beschriftung erfolgen durch die Einwirkung der Laserenergie

15

1. auf das Material selbst (intrinsische Reaktion) oder
2. auf ein Beschriftungsmedium, welches von außen auf das zu beschriftende Material übertragen wird.

20

So reagieren bei Markierungsmethode 1) beispielsweise Metalle auf Laserbestrahlung mit verschiedenen Anlassfarben, Hölzer werden an den bestrahlten Stellen dunkel (Verkohlung) und Kunststoffe wie PVC zeigen je nach Kunststoffeinfärbung helle oder dunkle Verfärbungen (Aufschäumung, Karbonisierung).

25

Vielfach verstärkt bzw. initiiert werden diese Effekte in Kunststoffen durch die Zugabe von lasersensitiven Pigmenten. Die Nachteile bestehen in der Regel darin, dass nur die "Farben" weiß und schwarz bzw. verschiedene Grau- und Bleichstufen erzielt werden können, und dass dem gesamten Kunststoffmaterial im Masterbatch die lasersensitiven Pigmente zugesetzt werden müssen.

30

Trifft bei Markierungsmethode 2) ein Laserstrahl geeigneter Energie und Wellenlänge (z. B. IR-Laser) auf ein Beschriftungsmedium und befindet sich dieses in Kontakt mit dem zu beschriftenden Material, wird das Beschriftungsmedium auf das Material übertragen und dort fixiert. Auf diesem Weg ist eine farbige und schwarz/weiß-Beschriftung bzw. Markierung möglich. Die hierbei tatsächlich zur Beschriftung benötigte

35

Menge an Laserpigment ist wesentlich geringer als z. B. beim Masterbatchzusatz (Beschriftungsmethode 1).

5 Dem Fachmann allgemein bekannt sind dabei Beschriftungsmedien aus Glasfritten bzw. Glasfritten-Precursoren mit Laserenergieabsorber, die - je nach gewünschter Farbe - mit anorganischen und organischen Pigmenten, organometallischen Stoffen oder Metallpulvern versetzt werden. Derartige Verfahren werden z. B. beschrieben in der WO 99/16625, US 6,238,847, und WO 99/25562.

10 Nach Aufbringen dieser Mischungen direkt auf das zu beschriftende Medium, z. B. durch Aufsprühen, Aufpinseln, Aufstreuen, elektrostatische Aufladung, etc. oder auf Trägersubstrate wie Tapes, Folien wird mit der erforderlichen Laserenergie/-dichte (cw-Laser (cw = continuous wave), 1-30 W bzw. 100 W/cm^2 - 5 MW/cm^2) bestrahlt und markiert. Auf diese Weise können Glas, Keramik, Metall, Stein, Kunststoffe und Komposite beschriftet werden.

15

20 In den deutschen Offenlegungsschriften DE 10136479 A1 und DE 19942316 A1 werden speziell für die farbige Lasermarkierung und -beschriftung von Kunststoffen lasersensitive Mischungen aus Glaspigmenten und Kunststoffgranulaten beschrieben.

25 Den aus dem Stand der Technik bekannten farbigen Kunststoffmarkierungen ist jedoch gemein, dass sie nach dem Laserbeschriftungsprozess noch überschüssiges, nicht fixiertes Farbmittel auf der Kunststoffoberfläche aufweisen, was oftmals zu verschmierten, unscharfen Markierungen/Beschriftungen (Schmauchspuren) führt, die auch noch später ausbluten oder ausblühen bzw. abblättern können.

30 Dies macht zeitraubende und kostenverursachende Nachreinigungs- und Trocknungsschritte erforderlich, was insbesondere für einen inline-Produktionsprozess mit der Produktbeschriftung als letzten Prozessschritt unerwünscht bzw. inakzeptabel ist. Des weiteren blasst die farbige Markierung oder Beschriftung bei Gebrauch, unter den entsprechenden Umwelteinflüssen, usw., aus.

35

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher ein Verfahren zu finden, welches unter Einwirkung von Laserlicht zu einer absolut farbechten, permanenten und abriebfesten Lasermarkierung und -beschriftung von Kunststoffen führt.

5 Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass man Kunststoffe farbig beschriften kann, wenn ein polymerhaltiges Beschriftungsmedium mit der Kunststoffoberfläche unter Einwirkung von Laserlicht verschweißt wird. Der zu beschriftende Kunststoff selbst muss dabei keine laserlichtabsorbierenden Substanzen enthalten. Die technische Lösung besteht darin, den Energieabsorber in definierter Weise vom eigentlichen farbgebenden Beschriftungsmedium zu trennen.

10 Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur permanenten und abriebfesten farbigen Beschriftung oder Markierung von Kunststoffen, 15 welches sich dadurch auszeichnet, dass man ein Schichtsystem verwendet, welches aus zwei übereinanderliegenden, mit einer Trägerfolie getrennte Schichten besteht, wobei die erste Schicht aus einem Kunststoff besteht, der einen Energieabsorber intrinsisch oder als Schicht enthält und die zweite, auf eine Trägerfolie aufgebrachte Schicht als Beschriftungsmedium dient und ein Farbmittel und eine Polymerkomponente enthält, wobei die Polymerkomponente unter Einwirkung von Laserlicht bei 20 der Beschriftung/-Markierung mit der Kunststoffoberfläche verschweißt wird.

25 Unter farbiger Lasermarkierung und -beschriftung wird die Markierung und Beschriftung eines Kunststoffs unter Anwendung aller bunten und unbunten Farben einschließlich schwarz, weiß und aller Grautöne verstanden.

30 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden

- jegliches Verschmieren und/ oder späteres Ausbluten/Ausblühen/Abblättern der Farbmittel verhindert,
- unerwünschte Reinigungsschritte nach dem eigentlichen Markierungs- und Beschriftungsprozess eingespart,

- die Farbechtheit der Markierung und Beschriftung im späteren Gebrauch garantiert,
- die Verwendung sämtlicher organischer und anorganischer Farbmittel möglich.

5 Im Vergleich zum Stand der Technik wird in der vorliegenden Erfindung die Laserenergie nicht zur Sublimation der Farbmittel oder dem Schmelzen von Glaspigmenten verwendet, sondern zum Verschweißen der

10 Polymerkomponente im Beschriftungsmedium mit der Kunststoffoberfläche genutzt. Die farbechte Markierung und Beschriftung wird dadurch erreicht, dass man ein polymerhaltiges Beschriftungsmedium homogen erwärmt und gleichzeitig eine lokale thermische Überhitzung vermeidet.

15 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die Polymerkomponente im Beschriftungsmedium mittels Laserenergie erweicht bzw. aufgeschmolzen. Die Polymerkomponente löst sich gemeinsam mit den Farbmitteln vom Beschriftungsmedium und wird dann mit der Kunststoffoberfläche dauerhaft verschweißt.

20 Als besonders geeignet haben sich dabei insbesondere Schichtsysteme erwiesen, wie sie in den Abbildungen 1-4 dargestellt sind: Abbildung 1 zeigt eine Kunststoffschicht bestehend aus Laserlicht-durchlässigen und -beständigen Trägerschichten (1') und (1''), die eine lasersensitive Energieabsorberschicht (2) als Zwischenschicht aufweisen. Die Schichten (1'), (1'') und (2) sind als Einheit miteinander verbunden. Auf dieses Trägerschichtsystem wird als Schicht das Polymer-haltige Beschriftungsmedium (3), z. B. in Form einer Paste (mit oder ohne Träger), aufgebracht. Die Trägerschicht (1'') und die Schicht (3) sind fest miteinander verbunden, z. B. durch Verschweißen, Verkleben, Laminieren, etc.

30 Abbildung 2 zeigt als weitere Variante den Schichtaufbau aus Abbildung 1, jedoch ohne die Trägerschicht (1').

Abbildung 3 zeigt im Gegensatz zu den Abbildungen 1 und 2, dass das Beschriftungsmedium sich ebenfalls aus zwei Schichten (3', 3'') zusammensetzen kann, wobei die Polymerkomponente als Extraschicht (3') auf der Schicht (1'') aufgebracht sind und die Farbmittelschicht (3'') auf der Schicht (3') aufgebracht ist.

5

Abbildung 4 zeigt einen komprimierten Schichtaufbau mit einer bereits mit Energieabsorber dotierten Trägerschicht (4), die mit dem polymerhaltigen Beschriftungsmedium (3) beschichtet ist.

10

Die Schicht (3) mit dem Beschriftungsmedium wird auf die zu beschriftende Kunststoffschicht (1) aufgelegt und mit dem notwendigen Anpressdruck oder geeigneten Kleber (permanent oder druck-/wärmeaktivierbar) in engen Kontakt mit den zu markierenden Bereichen gebracht. Die Beschriftung oder Markierung erfolgt dann mit einem geeigneten Laser, vorzugsweise im Strahlablenkungs- oder Maskenverfahren.

15

Als Materialien für die Trägerschichten (1', 1'') kommen alle Kunststoffe in Betracht, die im angegebenen Wellenlängenbereich für das Laserlicht idealerweise transparent und/oder transluzent sind und nicht durch die Wechselwirkung mit dem Laserlicht beschädigt oder zerstört werden. Sofern sich das Trägerschichtsystem (1) aus zwei oder mehr Schichten (1', 1'') zusammensetzt, können diese Schichten gleich oder verschieden sein.

20

Geeignete Kunststoffe sind vorzugsweise thermoplastische Kunststoffe. Insbesondere bestehen die Kunststoffe aus Polyestern, Polycarbonaten, Polyimiden, Polyacetalen, Polyethylen, Polypropylen, Polyamiden, Polyester, Polyesterester, Polyetherester, Polyphenylenether, Polyacetal, Polybutylenterephthalat, Polymethylmethacrylat, Polyvinylacetal, Polyvinylchlorid, Polystyrol, Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS), Acrylnitril-Styrol-Acrylester (ASA), Polyethersulfone und Polyetherketone sowie deren Copolymeren und/oder Mischung.

25

Von den genannten Kunststoffen sind insbesondere bevorzugt Polyester, Polycarbonate und Polyimide.

Speziell für die Beschriftung und Markierung dreidimensionaler Kunststoffteile oder -oberflächen sind unregelmäßige amorphe Kunststoffträgerfilme aus Polyethylenterephthalat, Polyester und Polyamid geeignet.

5 Die Kunststoffträger werden vorzugsweise in Form von Folien, Streifen oder als Platten eingesetzt und besitzen vorzugsweise Schichtdicken von 10 - 100 µm. Die maximale Schichtdicke des Trägerschichtsystems (1) beträgt unabhängig davon, ob sie aus einer Trägerschicht oder aus mehreren Trägerschichten (1', 1", usw.) besteht, 250 µm.

10 Das Trägerschichtsystem enthält einen Energieabsorber in Mengen von 0,01 – 20 Gew.%, vorzugsweise 0,05 – 15 Gew.%, insbesondere 0,1 – 10 Gew.%.

15 Der Energieabsorber kann dabei gleichmäßig in der Trägerschicht verteilt sein, wie in Abbildung 4 dargestellt, oder als Schicht auf (1") aufgebracht werden (Abbildung 2) oder zwischen zwei oder mehr Kunststoffträgerschichten (1', 1") eingeschlossen sein. Im letzteren Fall wird der Energieabsorber in ein Bindemittel und/oder Kleber eingerührt und auf eine Kunststoffträgerschicht (1') aufgetragen, z. B. durch Pinseln, Sprühen, Drucken, Abrollen, Rakeln, und anschließend wird eine zweite Kunststoffträgerschicht, z. B. durch Kaschieren oder heiße Laminierung, aufgebracht.

20

25 Sofern sich die Absorberschicht auf Schicht (1") oder zwischen zwei Schichten (1', 1") befindet, hat sie eine Dicke von 200 nm – 100 µm, vorzugsweise von 500 nm – 50 µm und insbesondere von 800 nm – 10 µm.

30 Geeignete Bindemittel bzw. Kleber für die Energieabsorberschicht sind z. B. Cellulosenitrat, Celluloseacetat, hydrolysierte/acetalisierte Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone, Polyvinylbutyrate, Polyacrylate wie auch Copolymeren aus Ethylen/ Ethylenacrylat, Epoxidharze, Polyester, Polyisobutylen, Polyamide oder deren Gemische. Das Bindemittel bzw. der

35

Kleber ermöglichen einen homogenen Auftrag des Energieabsorbers auf das Kunststoffträgerschichtsystem (1).

Als Energieabsorber können alle Materialien verwendet werden, die im angegebenen Wellenlängenbereich die Laserlichtenergie ausreichend 5 absorbieren und in Wärmeenergie umwandeln.

Die für die Markierung geeigneten Energieabsorber basieren vorzugsweise auf Kohlenstoff, Metalloxiden, wie z.B. $\text{Sn}(\text{Sb})\text{O}_2$, TiO_2 , Ruß, Anthracen, IR-absorbierenden Farbmitteln, wie z.B. Perylene/Rylene, Pentaerythrit, Kupferhydroxidphosphaten, Molybdändisulfiden, 10 Antimon(III)oxid und Wismuthoxychlorid, plättchenförmigen, insbesondere transparenten oder semitransparenten, Substraten aus z. B. Schichtsilikaten, wie etwa synthetischer oder natürlicher Glimmer, Talkum, Kaolin, Glasplättchen, SiO_2 -Plättchen oder synthetischen trägerfreien Plättchen. Weiterhin kommen auch plättchenförmige Metalloxide, wie z. B. 15 plättchenförmiges Eisenoxid, Aluminiumoxid, Titandioxid, Siliziumdioxid, LCP's (Liquid Crystal Polymers), holographische Pigmente, leitfähige Pigmente oder beschichtete Graphitplättchen in Betracht.

20 Als plättchenförmige Pigmente können auch Metallpulver eingesetzt werden, die unbeschichtet oder auch mit einer oder mehreren Metalloxid-schichten bedeckt sein können; bevorzugt sind z. B. Al-, Cu-, Cr-, Fe-, Au-, Ag- und Stahlplättchen. Sollten korrosionsanfällige Metallplättchen wie z. B. Al-, Fe- oder Stahlplättchen unbeschichtet eingesetzt werden, werden sie vorzugsweise mit einer schützenden Polymerschicht überzogen.

25 Neben plättchenförmigen Substraten können auch kugelförmige Pigmente eingesetzt werden, z. B. aus Al, Cu, Cr, Fe, Au, Ag und/oder Fe.

30 Besonders bevorzugte Substrate sind mit ein oder mehreren Metalloxiden beschichtete Glimmerschuppen. Als Metalloxide werden dabei sowohl farblose hochbrechende Metalloxide, wie insbesondere Titandioxid, Antimon(III)oxid, Zinkoxid, Zinnoxid und/oder Zirkoniumdioxid verwendet 35 als auch farbige Metalloxide, wie z. B. Chromoxid, Nickeloxid, Kupferoxid, Kobaltoxid und insbesondere Eisenoxid (Fe_2O_3 , Fe_3O_4). Insbesondere

bevorzugt wird als Energieabsorber Antimon(III)oxid allein oder in Kombination mit Zinnoxid verwendet.

Diese Substrate sind bekannt und größtenteils kommerziell erhältlich, z. B. unter der Marke Iridin® Lazerflair der Fa. Merck KGaA, und/oder können 5 nach dem Fachmann bekannten Standardverfahren hergestellt werden.

Pigmente auf der Basis transparenter oder semitransparenter plättchenförmiger Substrate werden z. B. beschrieben in den deutschen Patenten und Patentanmeldungen 14 67 468, 19 59 998, 20 09 566, 22 14 454, 22 15 191, 22 44 298, 23 13 331, 25 22 572, 31 37 808, 31 37 809, 10 31 51 343, 31 51 354, 31 51 355, 32 11 602, 32 35 017, 38 42 330, 44 41 223.

Beschichtete SiO₂-Plättchen sind z. B. bekannt aus der WO 93/08237 (nasschemische Beschichtung) und der DE-OS 196 14 637 (CVD-Verfahren). 15

Mehrschichtpigmente basierend auf Schichtsilikaten sind beispielsweise aus den deutschen Offenlegungsschriften DE 196 18 569, DE 196 38 708, DE 197 07 806 und DE 198 03 550 bekannt. Besonders geeignet sind 20 Mehrschichtpigmente, die folgenden Aufbau besitzen:

Glimmer + TiO₂ + SiO₂ + TiO₂
Glimmer + TiO₂ + SiO₂ + TiO₂/Fe₂O₃
Glimmer + TiO₂ + SiO₂ + (Sn, Sb)O₂
SiO₂-Plättchen + TiO₂ + SiO₂ + TiO₂

Besonders bevorzugte laserlichtabsorbierende Substanzen sind Anthracen, Perylene/Rylene, wie z.B. Ter- bzw. Quarter-Rylentetra-carboxydiimide), Pentaeerythrit, Kupferhydroxidphosphate, 30 Molybdändisulfid, Antimon(III)oxid, Wismuthoxychlorid, Kohlenstoff, Antimon, Sn(Sb)O₂, TiO₂, Silikate, SiO₂-Plättchen, mit Metalloxiden beschichtete Glimmer und/oder SiO₂-Plättchen, leitfähige Pigmente, Sulfide, Phosphate, BiOCl, oder deren Gemische.

Der Energieabsorber kann auch ein Gemisch aus zwei oder mehr Komponenten sein.

Das Beschriftungsmedium kann als Paste oder als Schicht mit Träger auf das Trägersystem (1 oder 4) aufgebracht werden. Das Beschriftungsmedium besteht im wesentlichen aus Bindemittel, Farbmitteln, Polymerkomponente und gegebenenfalls Additiven.

Für die Beschriftung kommen sowohl organische als auch anorganische Farbmittel in Frage. Geeignet sind alle dem Fachmann bekannten Farbmittel, die sich bei der Laserbestrahlung nicht zersetzen und photostabil sind. Bei dem Farbmittel kann es sich auch um ein Gemisch aus zwei oder mehr Substanzen handeln. Der Anteil an Farbmitteln im Beschriftungsmedium beträgt vorzugsweise 0,1-30 Gew.%, insbesondere 0,2-20 Gew.% und ganz besonders bevorzugt 0,5-10 Gew.% bezogen auf den Polymerkomponentenanteil.

Als Farbmittel kommen alle dem Fachmann bekannten organischen und anorganischen Farbstoffe und Pigmente in Frage. Insbesondere geeignet sind Azopigmente und -farbstoffe, wie z.B. Mono-, Diazopigmente und -farbstoffe, polycyclischen Pigmente und Farbstoffe, wie z. B. Perinone, Perylene, Anthrachinone, Flavanthrone, Isoindolinone, Pyranthrone, Anthrapyrimidine, Chinacridone, Thioindigo, Dioxazine, Indanthronone, Diketo-Pyrolo-Pyrrole, Chinonphthalone, Metall-komplexierenden Pigmente und Farbstoffe, wie z. B. Phthalocyanine, Azo-, Azomethin-, Dioxim-, Isoindolinon-Komplexe, Metallpigmente, Oxid- und Oxidhydroxidpigmente, Oxid-Mischphasenpigmente, Metallsalzpigmente, wie z. B. Chromat-, Chromate-Molybdat-Mischphasenpigmente, Carbonatpigmente, Sulfid- und Sulfid-Selenpigmente, Komplexsalzpigmente und Silikatpigmente.

Von den genannten Farbmitteln sind insbesondere bevorzugt Kupferphthalocyanine, Dioxazine, Anthrachinone, Monoazo- und Diazopigmente, Diketopyrrolopyrrol, polycyclische Pigmente, Anthrapyrimidine, Chinacridone, Chinaphtalone, Perinone, Perylen,

Acridine, Azofarbstoffe, Phthalocyanine, Xanthene, Phenazine, farbige Oxid- und Oxidhydroxidpigmente, Oxid-Mischphasenpigmente, Sulfid- und Sulfid- Selenpigmente, Carbonatpigmente, Chromat-, Chromat-Molybdat-Mischphasenpigmente, Komplexsalzpigmente und Silikatpigmente.

5 Die Polymerkomponente im Beschriftungsmedium ist ein wesentlicher Bestandteil des Mediums und kann z. B. aus niedrig schmelzenden Polymeren bestehen, wie z.B. aus Polyestern, Polycarbonaten, Polyolefinen, Polystyrol, Polyimiden, Polyamiden, Polyacetalen sowie Copolymeren aus den genannten Polymeren, und Terpolymeren aus Vinylchlorid, Dicarbonsäureestern und Vinylacetat oder Hydroxyl-/Methylacrylat oder deren Gemische. Die Polymerkomponente kann im Beschriftungsmedium gelöst oder/und ungelöst als feines Pulver vorliegen. Die Partikelgrößen betragen vorzugsweise 10 nm - 100 µm, insbesondere 100 nm - 50 µm und ganz besonders bevorzugt 500 nm - 15 µm.

10

15 Es kann auch ein Gemisch unterschiedlicher Polymerkomponenten oder -partikeln eingesetzt werden, wobei sich sowohl die Partikelgrößen als auch die chemische Zusammensetzung unterscheiden können.

20 Wahlweise können auch anorganische feinteilige Pulver, wie hochdisperse Kieselsäure oder Titanoxid, zugesetzt werden, um ein exaktes Herauslösen der Beschriftung oder Markierung aus dem Beschriftungsmedium (hier aus der Polymermatrix) zu garantieren.

25 Das Beschriftungsmedium enthält vorzugsweise 30 - 90 Gew.%, insbesondere 40 - 60 Gew.%, und ganz besonders bevorzugt 60 - 90 Gew.% an Polymerkomponente bezogen auf die Gesamtmasse Polymerkomponente + Farbmittel + Binder.

30 Vorzugsweise ist das Verhältnis Polymerkomponente / Farbmittel 80 : 1 - 1 : 1, insbesondere 50 : 1 - 2 : 1, ganz besonders bevorzugt 20 : 1 - 5 : 1.

35 Vorzugsweise ist das Verhältnis Polymerkomponente / Energieabsorber 70 : 1 - 1 : 1, insbesondere 40 : 1 - 2 : 1, ganz besonders bevorzugt 20 : 1 - 3 : 1.

Als weitere Komponente enthält das Beschriftungsmedium ein Bindemittel. Das Bindemittel ermöglicht einen homogenen Auftrag der Beschriftungsschicht (3) auf die Trägerschicht (1) oder auf einen Träger, wie z. B. Glas, Kunststoff.

5 Alle dem Fachmann bekannten Bindemittel sind geeignet, insbesondere Cellulose, Cellulosederivate, wie z. B. Cellulosenitrat, Celluloseacetat, hydrolysierte/acetalisierte Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone, Polyacrylate wie auch Copolymere aus Ethylen/ Ethylenacrylat, Polyvinylbutyrate, Epoxidharze, Polyester, Polyisobutylen, Polyamide.

10 Je nach Kunststofftyp können zur Beschriftung/Markierung alle dem Fachmann bekannten Laser eingesetzt werden. Die Laserparameter sind von der jeweiligen Anwendung abhängig und vom Fachmann leicht zu ermitteln.

15 Die Beschriftung mit dem Laser erfolgt derart, dass der Probenkörper in den Strahlengang eines gepulsten Lasers, vorzugsweise eines CO₂- oder Nd:YAG- bzw. Nd:YVO₄- Lasers gebracht wird. Ferner ist eine Beschriftung mit einem Excimer-Laser, z. B. über eine Maskentechnik, möglich. Jedoch sind auch mit anderen herkömmlichen Lasertypen, die eine Wellenlänge in einem Bereich hoher Absorption der verwendeten

20 laserlichtabsorbierenden Substanz aufweisen, die gewünschten Ergebnisse zu erzielen. Die erhaltene Markierung wird durch die Bestrahlungszeit (bzw. Pulszahl bei Pulslasern) und Bestrahlungsleistung des Lasers (Pulsleistungsdichte bei Pulslasern) sowie des verwendeten Kunststoffsystems bzw. Lacksystems bestimmt. Die Leistung der verwendeten Laser hängt von der jeweiligen Anwendung ab und kann im Einzelfall vom Fachmann ohne weiteres ermittelt werden.

25

30 Der verwendete Laser hat im allgemeinen eine Wellenlänge im Bereich von 157 nm bis 10,6 µm, vorzugsweise im Bereich von 532 nm bis 10,6 µm. Beispielsweise seien hier CO₂-Laser (10,6 µm) und Nd:YAG- und Nd:YVO₄-Laser (1064 bzw. 532 nm) oder gepulste UV-Laser erwähnt. Die Excimerlaser weisen folgende Wellenlängen auf: F₂-Excimerlaser (157 nm), ArF-Excimerlaser (193 nm), KrCl-Excimerlaser (222 nm), KrF-

35

5 Excimerlaser (248 nm), XeCl-Excimer-laser (308 nm), XeF-Excimerlaser (351 nm), frequenzvervielfachte Nd:YAG-Laser mit Wellenlängen von 355 nm (frequenzverdreifacht) oder 265 nm (frequenzvervierfacht). Besonders bevorzugt werden Nd:YAG- und YVO₄- Laser (1064 bzw. 532 nm) und CO₂-Laser eingesetzt. Die Energiedichten der eingesetzten Laser liegen im allgemeinen im Bereich von 0,3 mJ/cm² bis 50 J/cm², vorzugsweise 0,3 mJ/cm² bis 10 J/cm².

10 Bei der Verwendung von gepulsten Lasern liegt die Pulsfrequenz im allgemeinen im Bereich von 1 bis 100 kHz. Entsprechende Laser, die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können, sind kommerziell erhältlich.

15 Vorzugsweise wird ein YAG-Laser, YVO₄-Laser, bzw. CO₂-Laser in unterschiedlichen Laserwellenlängen, 1064 nm bzw. 808 - 980 nm, verwendet werden. Die Kennzeichnung ist sowohl im CW- als auch im Pulsbetrieb möglich. Das geeignete Leistungsspektrum des Beschriftungslasers umfasst 2 bis 300 Watt, die Pulsfrequenz liegt im Bereich von 1 bis 200 kHz.

20 Die erfindungsgemäßen Beschriftungen von Kunststoffen können überall dort Anwendung finden, wo Kunststoffe bisher mit Druck-, Präge- oder Gravierverfahren markiert oder beschriftet wurden oder überall dort, wo bisher überhaupt keine oder keine farbliche und permanente Beschriftung/Markierung oder nur eine Beschriftung/Markierung unter Verwendung von lasersensitiven Pigmenten im Kunststoff selbst möglich war. Die Vorteile der erfindungsgemäßen Kennzeichnungsart sind dabei die Farbechtheit, Permanenz und Flexibilität/Individualität, d.h. die Kennzeichnung erfolgt ohne Maske, Klischee- oder Stempelvorgabe.

25 30 Es können Kunststoffe jeglicher Art und Form, z. B.

- in der Verpackungsindustrie (Chargennummer, Haltbarkeitsdaten, Hinweise)
- im Sicherheitsbereich (fälschungssichere Codierung und Kennzeichnung)

- 13 -

- in der Kraftfahrzeug- und Flugzeugindustrie (Kabel, Stecker, Schalter, Behälter, Funktionsteile, Schläuche, Deckel, Griffe, Hebel etc.)
- in der Medizintechnik (Geräte, Instrumente, Implantate)
- in der Landwirtschaft (Tierkennzeichnung)

5 • in der Elektrotechnik/Elektronik (Kabel, Stecker, Schalter, Funktionsteile, Typen-, Leistungsschilder)

- im dekorativen Bereich (Logos, Typenbezeichnung für Geräte aller Art, Behälter, Spielzeug, Werkzeug, individuelle Markierungen).

10

markiert und beschriftet werden.

Gegenstand der Erfindung sind auch Kunststoffe, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren farbig markiert oder beschriftet worden sind.

15

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern ohne sie jedoch zu begrenzen. Die angegebenen Prozentangaben sind Gewichtsprozent.

20

25

30

35

AusführungsbeispieleBeispiel 1: Herstellung einer Energieabsorberschicht (2)

18,5 g Ethylacetat

5 1,5 g PVB (Polyvinylbutyral, Polioform®, Fa. Wacker-Chemie)
3-5 g Sn(Sb)O₂ (d₅₀ Wert < 1,1 µm) (Fa. Du Pont)

10 Polyvinylbutyral wird im vorgelegten Lösungsmittel Ethylacetat gelöst und gut verrührt. Anschließend wird der Energieabsorber Sn(Sb)O₂ eingerührt und eine homogene Paste hergestellt. Die Menge an Energieabsorber ist von der Energieabsorption des Farbmittels abhängig und auf dieses einzustellen.

15 Die Paste wird mit einem 30 µm Rakel auf eine Polyesterfolie mit einer Foliendicke von 10 - 250 µm, bevorzugt 23 µm, aufgezogen und getrocknet.

20 Die heiße Laminierung kann z.B. mit einer PE (Polyethylen-)beschichteten Polypropylenfolie (Waloten®-Folie der Fa. Pütz) bei ca. 140 °C erfolgen.

Beispiel 2: Herstellung einer Energieabsorberschicht (2)

18,5 g Ethylacetat

25 1,5 g PVB (Polyvinylbutyral, Polioform®, Fa. Wacker-Chemie)
2,0 g Gasruß (d₅₀ Wert < 17 nm) (Spezialschwarz 6 der Fa. Degussa)

Die Verarbeitung erfolgt wie in Ausführungsbeispiel 1. Als Absorber wird Gasruß eingesetzt.

30 Die Paste wird mit einem 90 µm Rakel auf Polyesterfolien mit einer Foliendicke von 10 - 250 µm aufgezogen und getrocknet. Auf die Absorberschicht kann eine weitere Polyesterfolie oder Polypropylenfolie durch heißes Laminieren aufgebracht (wie in Ausführungsbeispiel 1 beschrieben) werden.

Beispiel 3: Herstellung einer Energieabsorberschicht (2)

20 g Masterblend 50 (Fa. SICPA-AARBERG AG)
1 g Iridin® Lazerflair 825 (Teilchengröße < 20 µm) (Fa. Merck KGaA)
10 g Ethylacetat/Ethanol (1:1)

5

Der Absorber Iridin® Lazerflair 825 wird in das Masterblend 50 schonend eingetragen und im Tiefdruck auf eine Polyesterfolie mit einer Foliendicke von 10 - 250 µm, bevorzugt 23 µm, gedruckt. Mit dem Lösungsmittelgemisch Ethylacetat/Ethanol kann die gewünschte Viskosität eingestellt werden. Das Auftragsgewicht beträgt 0,5 - 1 g/cm².

10

Beispiel 4: Herstellung einer Trägerschicht mit Energieabsorber

15 Die Herstellung einer Trägerschicht aus Polyester, die bereits Energieabsorber enthält, erfolgt durch Zugabe von 300 g Sn(Sb)O₂ der Partikelgröße <1 µm (Fa. Du Pont) zum Polyester-Masterbatch (10 kg). Anschließend werden Folien mit einer Schichtdicke von 50 - 200 µm hergestellt. Die fertige Folie enthält je nach Schichtdicke 0,05 - 10 Gew.% an Energieabsorber.

20

Beispiel 5: Herstellung eines polymerhaltigen Beschriftungsmediums (3)

25

20 g Ethylacetat
2 g Nitrocellulose
6 g Polypropylen-Pulver ($d_{50} < 50 \mu\text{m}$) (z.B. Coathylene PB 0580, Fa. DuPont)
0,2 g Cu-Phthalocyanin

30

Die Nitrocellulose wird im vorgelegten Lösungsmittel Ethylacetat gelöst und gut verrührt. Anschließend wird das Polypropylenpulver und das Farbmittel Kupferphthalocyanin eingerührt und eine homogene Paste hergestellt.

35

Die Paste wird mit einem 90 µm Rakel auf Polyesterfolien mit einer Foliendicke von 10 - 250 µm aufgezogen und getrocknet.

Beispiel 6: Herstellung eines polymerhaltigen Beschriftungsmediums (3)

Die Verarbeitung erfolgt analog Beispiel 5. Als Farbmittel wird Titanoxid eingesetzt.

15 Die Paste wird mit einem 90 µm Rakel auf Polyesterfolien mit einer Foliendicke von 10 - 250 µm aufgezogen und getrocknet.

Beispiel 7: Herstellung eines polymerhaltigen Beschriftungsmediums (3)

20 40 g Butylacetat
 12 g Polypropylen-Pulver ($d_{50} < 50 \mu\text{m}$)
 4 g Nitrocellulose
 0,6 g Farbruß (FW 200, $d_{50} 13 \mu\text{m}$, Fa. Degussa)

Die Verarbeitung erfolgt analog Beispiel 5. Als Farbmittel wird Farbruß eingesetzt.

Die Paste wird einer Schichtdicke von 225 µm auf Polyesterfolien mit einer Foliendicke von 10 - 250 µm aufgezogen und getrocknet.

30 Beispiel 8: Herstellung eines polymerhaltigen Beschriftungsmediums (3)

40 g	MEK (Methylethylketon)
22 g	Toluol
8,5 g	PVC (T_g : 40-89 °C)
35	2,5 g Ethylen-Vinylacetat-Terpolymer

20 g Farbmittel
6 g hochdisperse Kieselsäure

Die Verarbeitung erfolgt analog Beispiel 5. Als Farbmittel wird z.B.

Titanoxid (Kronos 2220, 2222, 2063S, 2090, 2310, Fa. Kronos

5 International, Inc.) oder Irgazin DPP Rot (Fa. Ciba Geigy) oder Sandoplast Blue (Fa. Clariant) eingesetzt.

Beispiel 9: Herstellung eines polymerhaltigen Beschriftungsmediums (3)

10 30 g MEK (Methylethylketon)
30 g Butylacetat
25 g Cyclohexanon
10 g PVC/PVA-Copolymer (85/15)
5 g PVB (Polyvinylbutyral)
15 10 g Farbmittel

Die Verarbeitung erfolgt analog Beispiel 5. Als Farbmittel wird z.B. Farbruß (FW-2 der Fa. Degussa, d_{50} 13 μm) eingesetzt.

20 Beispiel 10: Herstellung eines Multilayer-Beschriftungsbandes

25 Die Trägerfolie – Energieabsorberschicht (Beispiele 1-4) wird mit der Trägerfolie – Beschriftungsmedium (Beispiele 5-9) zusammengelegt und mit Hilfe eines Heiß-Laminiergerätes (Modell 647 der Fa. Erichson) zusammenlaminiert. Die beheizbare Walze wird hierbei auf eine Temperatur von 140 - 175 °C eingestellt. Nach dem Heiß-Laminieren sind beide Folien fest miteinander verbunden.
Wird eine PE-beschichtete Polypolylenfolie (Waloten®-Folie der Fa. Pütz) wie in Beispiel 1 verwendet, kann die Kaschierung bei ca. 140 °C erfolgen.

30 Beispiel 11: Herstellung eines Multilayer-Beschriftungsbandes

35 Auf die Trägerolie – Energieabsorberfolie (Beispiel 1-4) wird das Beschriftungsmedium (Beispiele 5-9) mit einer Schichtdicke von 225 μm aufgezogen und getrocknet.

Beispiel 12: Markierungsversuche und -ergebnisse

Die Trägerschichtsysteme mit der Absorberschicht und dem Beschriftungsmedium (Abb. 1-4) werden für die permanente Markierung und Beschriftung von Kunststoffen unter Zuhilfenahme folgender

5 Lasertypen eingesetzt:

a) Nd-YAG (CW-Betrieb)

12 Watt Laser Trumpf Laser

Nd-YAG (1064 und 532 nm)

10 Laserintensität: 10 - 90 %, cw-Betrieb
Geschwindigkeit: 100 - 1500 mm/s

b) Nd-YVO₄ Laser (cw-Betrieb, gepulst)

16 Watt Laser Fa. Rofin Sinar

15 Nd-YVO₄ (1064 nm)
Laserintensität: 20-90 %, cw-Betrieb, gepulst
Pulsfrequenz: 10 - 100 kHz
Geschwindigkeit: 400 - 2000 mm/s

20 c) Nd-YAG Laser (gepulst)
60 Watt Laser Fa. Baasel

Nd-YAG (1064 nm)

Lampenstrom 16 A.

25	Pulsfrequenz:	20000 Hz
	Geschwindigkeit:	200 mm/s
	Wobblerfrequenz:	16 Hz
	Pulsdauer:	0,05 ms

30 Im Vergleich zu den Markierungen im cw-Betrieb zeichnen sich die farbigen Beschriftungen und Markierungen im Pulsbetrieb durch eine - höhere Kantenschäfte
- glattere Oberfläche an den markierten Stellen aus.

Patentansprüche

1. Verfahren zur permanenten und abriebfesten farbigen Beschriftung oder Markierung von Kunststoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Schichtsystem verwendet, welches aus zwei übereinanderliegenden, mit einer Trägerfolie getrennte Schichten besteht, wobei die erste Schicht aus Kunststoff besteht, der einen Energieabsorber intrinsisch oder als Schicht enthält und die zweite auf eine Trägerfolie aufgebrachte Schicht als Beschriftungsmedium dient, enthaltend Farbmittel und Polymerkomponente, wobei die Polymerkomponente unter Einwirkung von Laserlicht bei der Beschriftung/Markierung mit der Kunststoffoberfläche verschweißt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Schicht sich aus einer oder mehreren Trägerschichten zusammensetzt und der Energieabsorber sich auf oder zwischen diesen Trägerschichten befindet.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Energieabsorber ausgewählt ist aus der Gruppe Kohlenstoff, Metallocide, Silikate, SiO_2 -Plättchen, mit Metallociden beschichtete Glimmer und/oder SiO_2 -Plättchen, leitfähige Pigmente, Sulfide, Phosphate, BiOCl , Anthracen, Perylene, Rylene Pentaerythrit oder deren Gemische.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, die Kunststoffschicht 0,01 - 20 Gew. % an Energieabsorber enthält.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschriftungsmedium im wesentlichen aus einem Bindemittel, Farbmitteln, Polymerkomponente und gegebenenfalls Additiven besteht.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Bindemittel ausgewählt ist aus der Gruppe Cellulose, Cellulosederivate, Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone, Polyacrylate, Polymethacrylate,

- 20 -

Exoxidharze, Polyester, Polyether, Polyisobutylen, Polyamid, Polyvinylbutyrale und deren Gemische.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet,
dass das Beschriftungsmedium Polymerkomponente in gelöster
und/oder in Partikelform in Mengen von 30 - 90 Gew.% enthält.

5
10
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet,
dass die Polymerkomponente in Partikelform Partikelgrößen von 10 nm
- 100 µm aufweist.

15
10
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet,
dass die Polymerkomponente aus Polyestern, Polycarbonaten,
Polyolefinen, Polystyrol, Polyimiden, Polyamiden, Polyacetalen sowie
Copolymeren aus den genannten Polymeren, und Terpolymeren aus
Vinylchlorid, Dicarbonsäureestern und Vinylacetat oder Hydroxyl-
/Methacrylat oder deren Gemischen besteht.

20
20
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet,
dass das Beschriftungsmedium organische und/oder anorganische
Farbmittel enthält.

25
25
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch
gekennzeichnet, dass das Beschriftungsmedium 0,1 - 30 Gew.% an
Farbmitteln bezogen auf den Polymerkomponenten-Anteil enthält.

12. Kunststoffe, die nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1 lasermarkiert
oder laserbeschriftet sind.

30

35

- 21 -

Zusammenfassung

Gegenstand der Erfindung ist die farbige Lasermarkierung und Laserbeschriftung von Kunststoffen, die auf einer Verschweißung eines polymerhaltigen Beschriftungsmediums mit der Kunststoffoberfläche beruht.

5

10

15

20

25

30

35

Abbildungen:

5

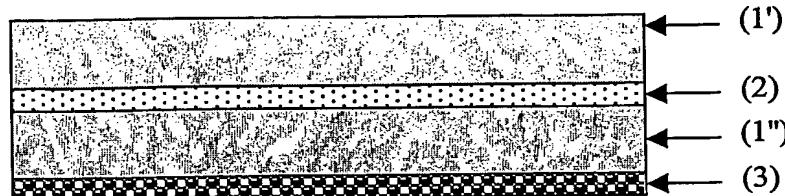
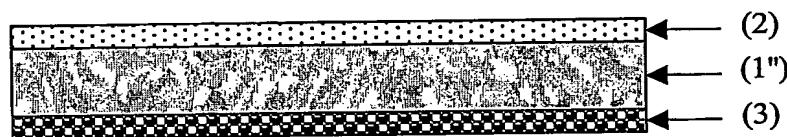


Abbildung 1

10



15

20

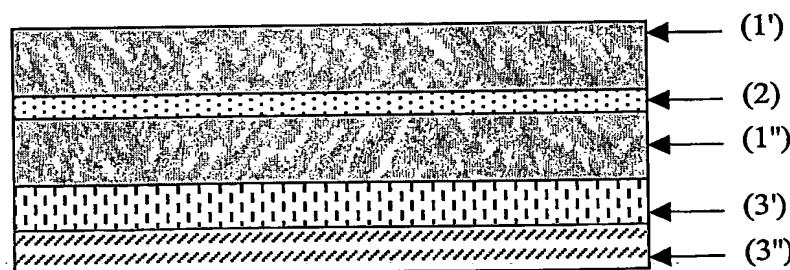


Abbildung 3

25



30

Abbildung 4

35